



**Europäisches
Patentamt**

**European
Patent Office**

**Office européen
des brevets**

PCT/EP200 4 / 0 5 0 3 5

25 MRT 2004

REC'D 13 MAY 2004

WIPO PCT

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterla-
gen stimmen mit der
ursprünglich eingereichten
Fassung der auf dem näch-
sten Blatt bezeichneten
europäischen Patentanmel-
dung überein.

The attached documents
are exact copies of the
European patent application
described on the following
page, as originally filed.

Les documents fixés à
cette attestation sont
conformes à la version
initialement déposée de
la demande de brevet
européen spécifiée à la
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

03104262.5

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk



Anmeldung Nr:
Application no.: 03104262.5
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 18.11.03
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
Klybeckstrasse 141
4057 Basel
SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se référer à la description.)

Mischungen von Reaktivfarbstoffen und deren Verwendung

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s)
revendiquée(s)
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

D06P/

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL
PT RO SE SI SK TR LI

Mischungen von Reaktivfarbstoffen und deren Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft Mischungen von Reaktivfarbstoffen, die zum Färben oder Bedrucken von stickstoffhaltigen oder hydroxygruppenhaltigen Fasermaterialien geeignet sind und dabei Färbungen oder Drucke mit guten Allgemeinechtheiten ergeben.

5

Die Praxis des Färbens hat in neuerer Zeit zu erhöhten Anforderungen an die Qualität der Färbungen und die Wirtschaftlichkeit des Färbeprozesses geführt. Infolge dessen besteht weiterhin ein Bedarf nach neuen, leicht zugänglichen Farbereizusammensetzungen, welche gute Eigenschaften, insbesondere in Bezug auf die Applikation, aufweisen.

10

Für das Färben werden heute Reaktivfarbstoffe gefordert, die beispielsweise eine ausreichende Substantivität haben und die zugleich eine gute Auswaschbarkeit der nicht fixierten Anteile aufweisen. Sie sollen ferner eine gute färberische Ausbeute aufweisen und eine hohe Reaktivität besitzen, wobei insbesondere Färbungen mit hohen Fixiergraden geliefert werden sollen. In vielen Fällen ist das Aufbauverhalten von Reaktivfarbstoffen unzureichend, um die gestellten Anforderungen zu erfüllen, insbesondere beim Färben sehr tiefer Nuancen.

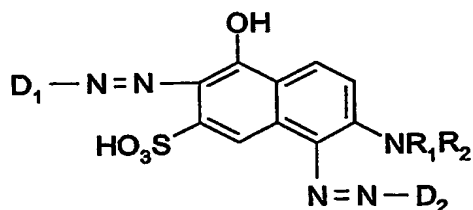
15

20

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, neue Mischungen von Reaktivfarbstoffen bereitzustellen, die sich in besonderer Weise für das Färben und Bedrucken von Fasermaterialien eignen, und die oben charakterisierten Qualitäten in hohem Masse besitzen. Sie sollen ferner Färbungen mit guten Allgemeinechtheiten, beispielsweise Licht- und Nassechtheiten, ergeben.

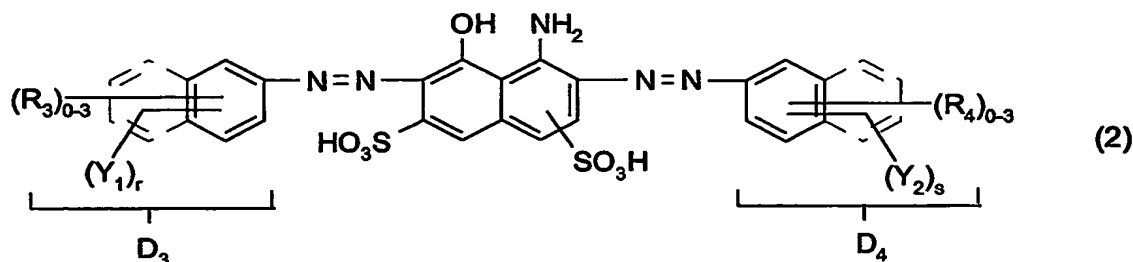
25

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Farbstoffmischungen, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens einen Farbstoff der Formel



(1)

zusammen mit mindestens einem Farbstoff der Formel



5 enthalten, worin

R_1 und R_2 unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_8 -Alkyl bedeuten,

$(R_3)_{0-3}$ und $(R_4)_{0-3}$ unabhängig voneinander jeweils für 0 bis 3 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten aus der Gruppe Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Carboxy

10 und Sulfo stehen,

D_1 und D_2 unabhängig voneinander jeweils den Rest einer Diazokomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe bedeuten,

r und s unabhängig voneinander jeweils die Zahl 0 oder 1 sind, und die Summe aus $r + s$ die Zahl 1 oder 2 ist,

15 Y_1 und Y_2 unabhängig voneinander jeweils ein faserreaktiver Rest der Formel



sind, worin

X Halogen, T unabhängig die Bedeutung von X hat, für einen nicht-faserreaktiven

25 Substituenten oder für einen faserreaktiven Rest der Formel



steht,

- (R₅)₀₋₂ für 0 bis 2 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten aus der Gruppe
 10 Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy und Sulfo steht,
 Z Vinyl oder einen Rest -CH₂-CH₂-U bedeutet und U eine alkalisch abspaltbare Gruppe ist,
 Q für eine Gruppe -CH(Hal)-CH₂-Hal oder -C(Hal)=CH₂ steht,
 m und n unabhängig voneinander die Zahl 2, 3 oder 4 sind, und
 Hal Halogen ist, wobei
 15 mindestens einer der Reste Y₁ und Y₂ einen Rest der Formel (3f) bedeutet.

Im Rest der Formel (4c) bedeuten Me den Methylrest und Et den Ethylrest. Die genannten Reste kommen, neben Wasserstoff, als Substituenten am Stickstoffatom in Betracht.

- 20 Als C₁-C₈-Alkyl kommen für R₁ und R₂ unabhängig voneinander z.B. Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, Isobutyl, n-Pentyl, n-Hexyl, n-Heptyl oder n-Octyl in Betracht. Interessant ist ein C₁-C₄-Alkylrest. Die genannten Alkylreste können unsubstituiert oder z.B. durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Cyano, Carboxy, C₁-C₄-Alkoxy oder Phenyl, vorzugsweise Hydroxy, Sulfato, C₁-C₄-Alkoxy oder Phenyl, substituiert sein. Bevorzugt sind
 25 die entsprechenden unsubstituierten Reste.

Als C₁-C₄-Alkyl kommen für R₃, R₄ und R₅ unabhängig voneinander z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl oder Isobutyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl und insbesondere Methyl, in Betracht.

- 5 Als C₁-C₄-Alkoxy kommen für R₃, R₄ und R₅ unabhängig voneinander z.B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy oder Isobutoxy, vorzugsweise Methoxy oder Ethoxy und insbesondere Methoxy, in Betracht.

- 10 Als Halogen kommen für R₃, R₄ und R₅ unabhängig voneinander z.B. Fluor, Chlor oder Brom, vorzugsweise Chlor oder Brom und insbesondere Chlor, in Betracht.

Bevorzugt bedeutet einer der Reste R₁ oder R₂ Wasserstoff und der andere bedeutet einen der zuvor genannten, gegebenenfalls substituierten C₁-C₈-Alkylreste.

- 15 Besonders bevorzugt sind R₁ und R₂ Wasserstoff.

Bevorzugt stehen (R₃)₀₋₃ und (R₄)₀₋₃ unabhängig voneinander jeweils für 0 bis 3 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten aus der Gruppe C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy und Sulfo.

- 20 Bevorzugt steht (R₅)₀₋₂ für 0 bis 2 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten aus der Gruppe C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy und Sulfo, insbesondere Methyl, Methoxy und Sulfo.

Besonders bevorzugt ist R₅ Wasserstoff.

- 25 Die Reste D₁ und D₂ in den erfindungsgemässen Farbstoffmischungen können die für Azofarbstoffe üblichen Substituenten enthalten.

- 30 Aus der Reihe der Substituenten seien beispielhaft genannt: Alkylgruppen mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Aethyl, n- oder iso-Propyl, oder n-, iso-, sec.- oder tert.-Butyl, Alkoxygruppen mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, insbesondere 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methoxy, Aethoxy, n- oder iso-Propoxy, oder n-, iso-, sec.- oder tert.-Butoxy, im Alkylteil z.B. durch Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy oder Sulfato substituiertes C₁-C₄-Alkoxy wie z.B. 2-Hydroxyethoxy, 3-Hydroxypropoxy, 2-Sulfatoethoxy,

- 2-Methoxyethoxy oder 2-Ethoxyethoxy, Alkanoylaminogruppen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, insbesondere C₂-C₄-Alkanoylaminogruppen wie Acetylaminogruppen oder Propionylaminogruppen, Benzoylaminogruppen oder C₂-C₄-Alkoxy-carbonylaminogruppen wie Methoxycarbonylaminogruppen oder Ethoxycarbonylaminogruppen, Amino, gegebenenfalls im Alkylteil z.B. durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkylaminogruppen, z.B. Methylaminogruppen, Ethylaminogruppen, N,N-Dimethyl- oder N,N-Diethylaminogruppen, Sulfomethylaminogruppen, β-Hydroxyethylaminogruppen, N,N-Di-(β-hydroxyethylaminogruppen), N-β-Sulfatoethylaminogruppen, gegebenenfalls im Phenylteil durch Methyl, Methoxy, Halogen oder Sulfo substituiertes Phenylaminogruppen, gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy, Sulfo oder Sulfato oder im Phenylteil gegebenenfalls durch Methyl, Methoxy, Halogen oder Sulfo substituiertes N-C₁-C₄-Alkyl-N-phenylaminogruppen, z.B. N-Methyl-N-phenylaminogruppen, N-Ethyl-N-phenylaminogruppen, N-β-Hydroxyethyl-N-phenylaminogruppen oder N-β-Sulfoethyl-N-phenylaminogruppen, gegebenenfalls durch Sulfo substituiertes Naphthylaminogruppen, Alkanoylgruppen mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, insbesondere 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, z.B. Acetyl oder Propionyl, Benzoyl, Alkoxy-carbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyrest, wie Methoxycarbonyl oder Ethoxycarbonyl, Alkylsulfonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, Phenyl- oder Naphthylsulfonyl, Trifluormethyl, Nitro, Cyano, Hydroxy, Halogen, wie Fluor, Chlor oder Brom, Carbamoyl, N-C₁-C₄-Alkylcarbamoyl, wie N-Methylcarbamoyl oder N-Ethylcarbamoyl, Sulfamoyl, N-C₁-C₄-Alkylsulfamoyl wie N-Methylsulfamoyl, N-Ethylsulfamoyl, N-Propylsulfamoyl, N-Isopropylsulfamoyl oder N-Butylsulfamoyl, N-(β-Hydroxyethyl)-sulfamoyl, N,N-Di-(β-hydroxyethyl)-sulfamoyl, N-Phenylsulfamoyl, Ureido, Carboxy, Sulfomethyl, Sulfo oder Sulfato sowie faserreaktive Reste. Die Alkylreste können zudem durch Sauerstoff (-O-) oder eine Aminogruppe (-NH-, -N(C₁-C₄-Alkyl)-) unterbrochen sein.
- In einer interessanten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung trägt mindestens einer der Reste D₁ und D₂ mindestens eine faserreaktive Gruppe.

In einer weiteren interessanten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung tragen die Reste D₁ und D₂ jeweils mindestens eine faserreaktive Gruppe.

Unter faserreaktiven Resten sind solche zu verstehen, die mit den Hydroxygruppen der Cellulose, den Amino-, Carboxy-, Hydroxy- und Thiolgruppen bei Wolle und Seide, oder mit den Amino- und eventuell Carboxygruppen von synthetischen Polyamiden unter Bildung kovalenter chemischer Bindungen zu reagieren vermögen. Die faserreaktiven Reste sind in

der Regel direkt oder über ein Brückenglied an den Farbstoffrest gebunden. Geeignete faserreaktive Reste sind beispielsweise solche, die mindestens einen abspaltbaren Substituenten an einem aliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Rest enthalten oder worin die genannten Reste einen zur Reaktion mit dem Fasermaterial geeigneten Rest, wie z.B. einen Vinylrest, enthalten.

Solche faserreaktiven Reste sind an sich bekannt und in grosser Zahl beschrieben z.B. in Venkataraman "The Chemistry of Synthetic Dyes" Band 6, Seiten 1-209, Academic Press, New York, London 1972 oder der US-A-5,684,138.

Bevorzugt bedeuten D_1 und D_2 unabhängig voneinander jeweils einen Rest der Formel



worin

$(R_6)_{0-3}$ für 0 bis 3 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten aus der Gruppe Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Carboxy, Nitro und Sulfo, insbesondere Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy und Sulfo, steht, und

Y_3 für einen Rest der oben genannten Formel (3a), (3b), (3c), (3d), (3e) oder (3f) steht.

X in dem faserreaktiven Rest der Formel (3f) ist z.B. Fluor, Chlor oder Brom, vorzugsweise Fluor oder Chlor und insbesondere Chlor.

T steht bevorzugt für einen nicht-faserreaktiven Substituenten oder für einen faserreaktiven Rest der Formel (4a), (4b), (4c), (4d) oder (4e) und insbesondere für einen faserreaktiven Rest der Formel (4a), (4b), (4c), (4d) oder (4e).

Steht T für einen nicht-faserreaktiven Substituenten, so kann dieser beispielsweise Hydroxy; C_1 - C_4 -Alkoxy; gegebenenfalls durch z.B. Hydroxy, Carboxy oder Sulfo substituiertes C_1 - C_4 -Alkylthio; Amino; ein- oder zweifach durch C_1 - C_8 -Alkyl substituiertes Amino, wobei das Alkyl gegebenenfalls durch z.B. Sulfo, Sulfato, Hydroxy, Carboxy oder Phenyl, insbesondere

durch Sulfo oder Hydroxy, weitersubstituiert ist und ein- oder mehrfach durch den Rest -O- unterbrochen sein kann; Cyclohexylamino; Morpholino; N-C₁-C₄-Alkyl-N-phenylamino oder Phenylamino oder Naphthylamino, wobei das Phenyl oder Naphthyl gegebenenfalls durch z.B. C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Carboxy, Sulfo oder Halogen substituiert ist, bedeuten.

5

Beispiele für geeignete nicht-faserreaktive Substituenten T sind Amino, Methylamino, Ethylamino, β -Hydroxyethylamino, N-Methyl-N- β -Hydroxyethylamino, N-Ethyl-N- β -Hydroxyethylamino, N,N-Di- β -Hydroxyethylamino, β -Sulfoethylamino, Cyclohexylamino, Morpholino, 2-, 3- oder 4-Chlorphenylamino, 2-, 3- oder 4-Methylphenylamino, 2-, 3- oder 4-Methoxyphenylamino, 2-, 3- oder 4-Sulfophenylamino, Disulfophenylamino, 2-, 3- oder 4-Carboxyphenylamino, 1- oder 2-Naphthylamino, 1-Sulfo-2-naphthylamino, 4,8-Disulfo-2-naphthylamino, N-Ethyl-N-phenylamino, N-Methyl-N-phenylamino, Methoxy, Ethoxy, n- oder iso-Propoxy sowie Hydroxy.

10

15 Als nicht-faserreaktiver Substituent hat T vorzugsweise die Bedeutung C₁-C₄-Alkoxy, gegebenenfalls durch Hydroxy, Carboxy oder Sulfo substituiertes C₁-C₄-Alkylthio, Hydroxy, Amino, gegebenenfalls im Alkylteil durch Hydroxy, Sulfato oder Sulfo substituiertes N-Mono- oder N,N-Di-C₁-C₄-Alkylamino, Morpholino, gegebenenfalls im Phenylring durch Sulfo, Carboxy, Acetylamino, Chlor, Methyl oder Methoxy substituiertes Phenylamino oder
20 gegebenenfalls in gleicher Weise substituiertes N-C₁-C₄-Alkyl-N-phenylamino, worin das Alkyl gegebenenfalls durch Hydroxy, Sulfo oder Sulfato substituiert ist oder gegebenenfalls durch 1 bis 3 Sulfogruppen substituiertes Naphthylamino.

20

Besonders bevorzugte nicht-faserreaktive Substituenten T sind Amino, N-Methylamino,
25 N-Ethylamino, N- β -Hydroxyethylamino, N-Methyl-N- β -Hydroxyethylamino, N-Ethyl-N- β -Hydroxyethylamino, N,N-Di- β -Hydroxyethylamino, β -Sulfoethylamino, Morpholino, 2-, 3- oder 4-Carboxyphenylamino, 2-, 3- oder 4-Sulfophenylamino oder N-C₁-C₄-Alkyl-N-phenylamino.

25

Im Fall der faserreaktiven Reste T der Formeln (4a) und (4b) ist Z bevorzugt β -Chlorethyl. Im
30 Fall der faserreaktiven Reste T der Formeln (4c) und (4d) ist Z bevorzugt Vinyl oder β -Sulfatoethyl.

30

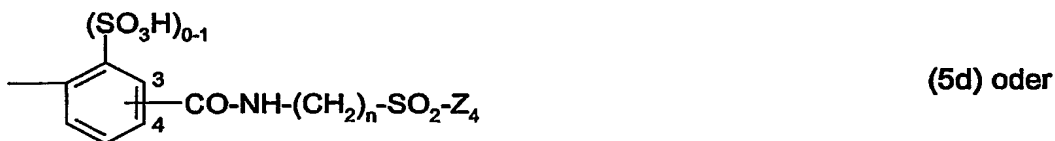
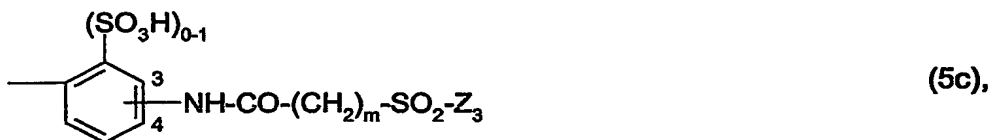
Steht T für einen faserreaktiven Rest, so ist T vorzugsweise ein Rest der Formel (4c) oder (4d) und insbesondere der Formel (4c).

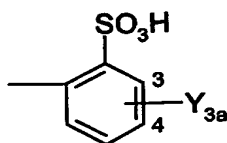
Hal in den faserreaktiven Resten der Formeln (3d), (3e) und (4e) steht bevorzugt für Chlor oder Brom, insbesondere Brom.

- 5 Als Abgangsgruppe U kommt z.B. -Cl, -Br, -F, -OSO₃H, -SSO₃H, -OCO-CH₃, -OPO₃H₂, -OCO-C₆H₅, -OSO₂-C₁-C₄-Alkyl oder -OSO₂-N(C₁-C₄-Alkyl)₂ in Betracht. Bevorzugt ist U eine Gruppe der Formel -Cl, -OSO₃H, -SSO₃H, -OCO-CH₃, -OCO-C₆H₅ oder -OPO₃H₂, insbesondere -Cl oder -OSO₃H und besonders bevorzugt -OSO₃H.
- 10 Beispiele für geeignete Reste Z sind dementsprechend Vinyl, β-Brom- oder β-Chlorethyl, β-Acetoxyethyl, β-Benzoyloxyethyl, β-Phosphatoethyl, β-Sulfatoethyl und β-Thiosulfatoethyl. Z steht bevorzugt für Vinyl, β-Chlorethyl oder β-Sulfatoethyl.

Besonders bevorzugt sind D₁ und D₂ unabhängig voneinander jeweils ein Rest der Formel

15





(5e)

vorzugsweise der Formel (5a), (5b) oder (5e), worin

$(R_{6a})_{0-2}$ für 0 bis 2 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten aus der Gruppe

5 Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy und Sulfo, insbesondere Methyl, Methoxy und Sulfo, steht,

Y_{3a} für α,β -Dibrompropionylamino oder α -Bromacryloylamino,

m die Zahl 2 oder 3, insbesondere 3,

n die Zahl 2 oder 3, insbesondere 2, und

10 Z_1 , Z_2 , Z_3 und Z_4 unabhängig voneinander Vinyl, β -Chlorethyl oder β -Sulfatoethyl bedeuten.

Z_1 und Z_2 sind bevorzugt unabhängig voneinander Vinyl oder β -Sulfatoethyl.

Z_3 ist bevorzugt β -Chlorethyl oder β -Sulfatoethyl, insbesondere β -Chlorethyl.

15

Z_4 ist bevorzugt β -Chlorethyl oder β -Sulfatoethyl, insbesondere β -Sulfatoethyl.

Bevorzugt sind r und s jeweils die Zahl 1 und die Summe aus r + s die Zahl 2.

20 Bevorzugt sind die Farbstoffe der Formel (1), worin

R_1 und R_2 Wasserstoff, und

D_1 und D_2 unabhängig voneinander jeweils einen Rest der Formel (5a), (5b), (5c), (5d) oder (5e), vorzugsweise der Formel (5a), (5b) oder (5e) und insbesondere der Formel (5a), bedeuten.

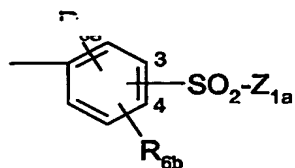
25

Die Reste D_1 und D_2 in den Farbstoffen der Formel (1) sind identisch oder nicht identisch, vorzugsweise nicht identisch.

Besonders bevorzugt sind die Farbstoffe der Formel (1), worin

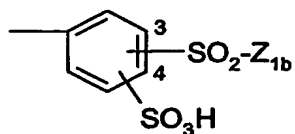
30 R_1 und R_2 Wasserstoff sind,

D_1 ein Rest der Formel



(5aa) und

D₂ ein Rest der Formel



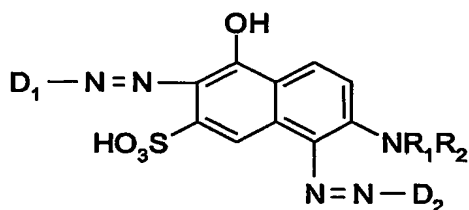
(5ab)

bedeuten, worin

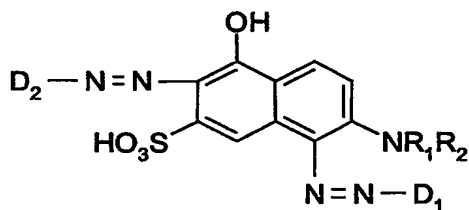
- 5 R_{6a} und R_{6b} unabhängig voneinander jeweils Methyl oder Methoxy bedeuten, und Z_{1a} und Z_{1b} unabhängig voneinander jeweils Vinyl, β-Chlorethyl oder β-Sulfatoethyl sind.

Als Farbstoff der Formel (1) kommt auch eine Farbstoffmischung in Betracht, die mindestens eine Verbindung der Formeln (1a) und (1b)

10



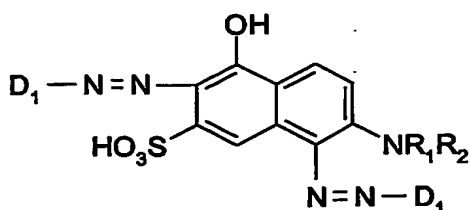
(1a) und



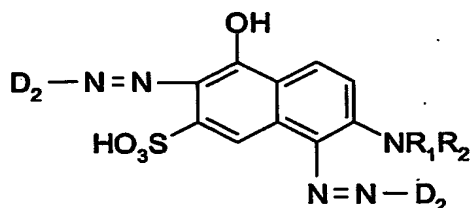
(1b)

zusammen mit mindestens einer Verbindung der Formeln (1c) und (1d)

15



(1c) und



(1d)

enthält, worin

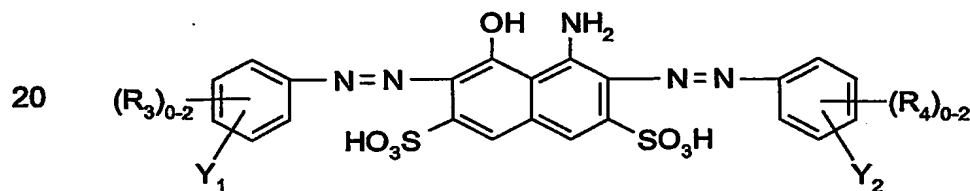
- 5 D_1 und D_2 nicht identisch sind, und
 R_1 , R_2 , D_1 und D_2 die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen haben.

Bevorzugt sind die Farbstoffe der Formel (2), worin

$(R_3)_{0-3}$ und $(R_4)_{0-3}$ die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen haben,

- 10 r und s jeweils die Zahl 1 und die Summe aus $r + s$ die Zahl 2 ist, und
einer der faserreaktiven Reste Y_1 und Y_2 ein Rest der Formel (3a), (3b), (3c), (3d) oder (3e)
ist, und der andere der faserreaktiven Reste Y_1 und Y_2 einen Rest der Formel (3f) bedeutet,
insbesondere bedeutet Y_1 einen Rest der Formel (3f) und Y_2 steht für einen Rest der Formel
(3a), (3b), (3c), (3d) oder (3e), ganz besonders (3a), wobei für die faserreaktiven Reste der
15 Formeln (3a), (3b), (3c), (3d), (3e) und (3f) die oben angegebenen Bedeutungen und
Bevorzugungen gelten.

Besonders bevorzugt als Farbstoff der Formel (2) ist ein Farbstoff der Formel



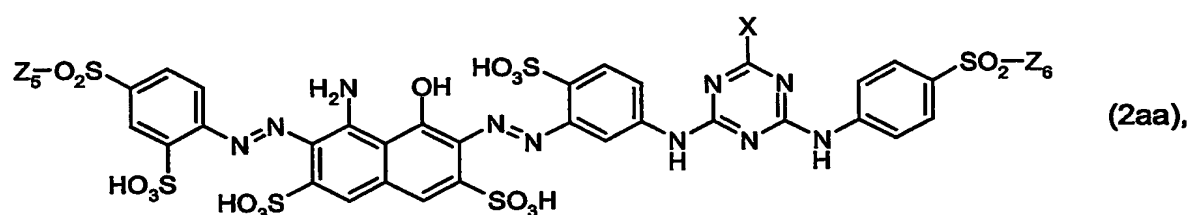
(2a),

worin

$(R_3)_{n-2}$ und $(R_4)_{n-2}$ unabhängig voneinander für 0 bis 2 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy und Sulfo, insbesondere Methyl, Methoxy und Sulfo, stehen, und

einer der faserreaktiven Reste Y₁ und Y₂ ein Rest der Formel (3a), (3b), (3c), (3d) oder (3e) ist, und der andere der faserreaktiven Reste Y₁ und Y₂ einen Rest der Formel (3f) bedeutet, insbesondere bedeutet Y₁ einen Rest der Formel (3f) und Y₂ steht für einen Rest der Formel (3a), (3b), (3c), (3d) oder (3e), ganz besonders (3a), wobei für die faserreaktiven Reste der Formeln (3a), (3b), (3c), (3d), (3e) und (3f) die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten.

Ganz besonders bevorzugt als Reaktivfarbstoff der Formel (2) ist ein Farbstoff der Formel



worin

X Halogen, insbesondere Chlor, ist, und

Z₅ und Z₆ unabhängig voneinander jeweils die oben für Z angegebene Bedeutung und Bevorzugung haben und vorzugsweise für Vinyl oder β-Sulfatoethyl stehen.

Die Reaktivfarbstoffe der Formeln (1) und (2) in den erfindungsgemässen

Farbstoffmischungen enthalten Sulfogruppen, welche jeweils entweder in Form der freien Sulfosäure oder vorzugsweise als deren Salz, z.B. als Natrium-, Lithium-, Kalium-, Ammoniumsalz oder als Salz eines organischen Amins, z.B. als Triethanolammoniumsalz, vorliegen.

Die Reaktivfarbstoffe der Formeln (1) und (2) und somit auch die Farbstoffgemische können weitere Zusätze, z.B. Kochsalz oder Dextrin, enthalten.

Die Farbstoffe der Formeln (1) und (2) liegen in dem erfindungsgemässen Farbstoffgemisch in einem Gewichtsverhältnis von z.B. 1:99 bis 99:1, vorzugsweise 5:95 bis 95:5 und

insbesondere 10:90 bis 90:10, vor.

Die Farbstoffe der Formeln (1) und (2) sind bekannt oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden. Farbstoffe der Formel (1) sowie Mischungen der Farbstoffe der Formeln (1a), (1b), (1c) und (1d) sind z.B. in der WO-A-00/06652 offenbart. Farbstoffe der Formel (2) werden z.B. in der US-A-4 622 390 beschrieben.

5

Die erfindungsgemässen Farbstoffgemische können z.B. durch Mischen der Einzelfarbstoffe hergestellt werden. Dieser Mischprozess erfolgt z.B. in geeigneten Mühlen, z.B. Kugel- oder Stiftmühlen, sowie in Knetern oder Mixern.

10 Gegebenenfalls können die erfindungsgemässen Farbstoffmischungen weitere Hilfsmittel enthalten, die beispielsweise die Handhabung verbessern oder die Lagerstabilität erhöhen, wie z.B. Puffer, Dispergatoren oder Entstäuber. Solche Hilfsmittel sind dem Fachmann bekannt.

15 Die erfindungsgemässen Farbstoffmischungen eignen sich zum Färben und Bedrucken der verschiedensten Materialien, insbesondere hydroxylgruppenhaltigen oder stickstoffhaltigen Fasermaterialien. Beispiele sind Papier, Seide, Leder, Wolle, Polyamidfasern und Polyurethane sowie insbesondere cellulosehaltige Fasermaterialien aller Art. Solche Fasermaterialien sind beispielsweise die natürliche Cellulosefaser, wie Baumwolle, Leinen
20 und Hanf, sowie Zellstoff und regenerierte Cellulose. Die erfindungsgemässen Farbstoffmischungen sind auch zum Färben oder Bedrucken von hydroxylgruppenhaltigen Fasern geeignet, die in Mischgeweben enthalten sind, z.B. von Gemischen aus Baumwolle mit Polyesterfasern oder Polyamidfasern.

25 Einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung stellt somit die Verwendung der erfindungsgemässen Farbstoffmischungen zum Färben oder Bedrucken von hydroxylgruppenhaltigen oder stickstoffhaltigen, insbesondere cellulosehaltigen Fasermaterialien dar.

30 Die erfindungsgemässen Farbstoffmischungen lassen sich auf verschiedene Weise auf das Fasermaterial applizieren und auf der Faser fixieren, insbesondere in Form von wässrigen Farbstofflösungen und -druckpasten. Sie eignen sich sowohl für das Ausziehverfahren als auch zum Färben nach dem Foulardverfahren, können bei niedrigen Färbetemperaturen eingesetzt werden und erfordern bei Pad-Steam-Verfahren nur kurze Dämpfzeiten. Das

Aufbauverhalten ist sehr gut, die Fixiergrade sind hoch, und die nicht fixierten Anteile können leicht ausgewaschen werden, wobei die Differenz zwischen Ausziehgrad und Fixiergrad bemerkenswert klein, d.h. der Seifverlust sehr gering ist. Die erfindungsgemässen Farbstoffmischungen eignen sich auch zum Druck, vor allem auf Baumwolle, ebenso aber
5 auch zum Bedrucken von stickstoffhaltigen Fasern, z.B. von Wolle, Seide oder Wolle enthaltenden Mischgeweben.

Die mit den erfindungsgemässen Farbstoffmischungen hergestellten Färbungen und Drucke sind sehr gut reproduzierbar, besitzen eine hohe Farbstärke und eine hohe Faser-Farbstoff-
10 Bindungsstabilität, sowohl in saurem als auch in alkalischem Bereich, weiterhin eine gute Lichtechtheit und sehr gute Nassechtheitseigenschaften, wie Wasch-, Wasser-, Seewasser-, Überfärbe- und Schweissechtheiten. Es werden faser- und flächenegale Färbungen erhalten.

Die erfindungsgemässen Farbstoffmischungen eignen sich auch als Farbmittel für die
15 Verwendung in Aufzeichnungssystemen. Solche Aufzeichnungssysteme sind z.B. handelsübliche Tintenstrahldrucker für den Papier- oder Textildruck, oder Schreibgeräte wie Füllfederhalter oder Kugelschreiber und insbesondere Tintenstrahldrucker. Hierzu wird die erfindungsgemässe Farbstoffmischung zunächst in eine für die Verwendung in
Aufzeichnungssystemen geeignete Form gebracht. Eine geeignete Form stellt z.B. eine
20 wässrige Tinte dar, die die erfindungsgemässe Farbstoffmischung als Farbmittel enthält. Die Tinten können in üblicher Weise durch Mischen der einzelnen Bestandteile in der gewünschten Menge Wasser hergestellt werden.

Als Substrate kommen die oben genannten hydroxylgruppenhaltigen oder stickstoffhaltigen
25 Fasermaterialien, insbesondere cellulosehaltige Fasermaterialien, in Betracht.

Die in den wässrigen Tinten verwendeten Farbstoffe sollten vorzugsweise salzarm sein, d.h. einen Gesamtgehalt an Salzen von weniger als 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Farbstoffe, enthalten. Farbstoffe, die, bedingt durch ihre Herstellung und/oder die
30 nachträgliche Zugabe von Coupagemitteln grössere Salzgehalte aufweisen, können z.B. durch Membrantrennverfahren, wie Ultrafiltration, Umkehrosmose oder Dialyse, entsalzt werden.

Die Tinten enthalten bevorzugt einen Gesamtgehalt an Farbstoffen von 1 bis 35 Gew.-%, insbesondere 1 bis 30 Gew.-% und vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte. Als untere Grenze ist hierbei eine Grenze von 1,5 Gew.-%, vorzugsweise 2 Gew.-% und insbesondere 3 Gew.-%, bevorzugt.

5

Die Tinten können mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel enthalten, beispielsweise C₁-C₄-Alkohole, wie z.B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sec.-Butanol, tert.-Butanol oder Isobutanol; Amide, wie z.B. Dimethylformamid oder Dimethylacetamid; Ketone oder Ketonalkohole, wie z.B. Aceton, Diacetonalkohol; Ether wie z.B. Tetrahydrofuran oder Dioxan; Stickstoff enthaltende heterocyclische Verbindungen, wie z.B. N-Methyl-2-pyrrolidon oder 1,3-Dimethyl-2-imidazolidon, Polyalkylenglykole, wie z.B. Polyethylenglykol, oder Polypropylenglykol; C₂-C₆-Alkylenglykole und Thioglykole, wie z.B. Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Triethylenglykol, Thiodiglykol, Hexylenglykol und Diethylenglykol; weitere Polyole, wie z.B. Glycerin oder 1,2,6-Hexantriol; und C₁-C₄-Alkylether von mehrwertigen Alkoholen, wie z.B. 2-Methoxyethanol, 2-(2-Methoxyethoxy)ethanol, 2-(2-Ethoxyethoxy)ethanol, 2-[2-(2-Methoxyethoxy)ethoxy]ethanol oder 2-[2-(2-Ethoxyethoxy)ethoxy]ethanol; bevorzugt N-Methyl-2-pyrrolidon, Diethylenglykol, Glycerin oder insbesondere 1,2-Propylenglykol, üblicherweise in einer Menge von 2 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 30 Gew.-% und vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte.

Weiterhin können die Tinten noch Lösungsvermittler, wie z.B. ε-Caprolactam, enthalten.

Die Tinten können, u.a. zwecks Einstellung der Viskosität, Verdickungsmittel natürlicher oder synthetischer Herkunft enthalten.

Als Beispiele für Verdickungsmittel seien handelsübliche Alginatverdickungen, Stärkeether oder Johannisbrotkernmehlether, insbesondere Natriumalginat für sich allein oder im Gemisch mit modifizierter Cellulose, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, Carboxymethyl-, Hydroxyethyl-, Methylhydroxyethyl-, Hydroxypropyl- oder Hydroxypropylmethylcellulose, insbesondere mit vorzugsweise 20 bis 25 Gewichtsprozent Carboxymethylcellulose, genannt. Als synthetische Verdickungsmittel seien ferner z.B. solche auf Basis von Poly(meth)acrylsäuren oder Poly(meth)acrylamiden sowie Polyalkylenglykole mit einem Molekulargewicht von z.B. 2.000 bis 20.000, wie z.B. Polyethylenglykol oder

Polypropylenglykol oder die gemischten Polyalkylenglykole aus Ethylenoxid und Propylenoxid genannt.

5 Die Tinten enthalten solche Verdickungsmittel z.B. in einer Menge von 0,01 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 1 Gew.-% und vorzugsweise 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte.

10 Ferner können die Tinten Puffersubstanzen enthalten, wie z.B. Borax, Borat, Phosphat, Polyphosphat oder Citrat. Als Beispiele seien Borax, Natriumborat, Natriumtetraborat, Natriumdihydrogenphosphat, Dinatriumhydrogenphosphat, Natriumtripolyphosphat, Natriumpentapolyphosphat sowie Natriumcitrat genannt. Sie werden insbesondere in Mengen von 0,1 bis 3 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte, verwendet, um einen pH-Wert von z.B. 4 bis 9, insbesondere 5 bis 8,5, einzustellen.

15

Als weitere Zusätze können die Tinten Tenside oder Feuchthaltemittel enthalten.

20 Als Tenside kommen die handelsüblichen anionischen oder nichtionogenen Tenside in Betracht. Als Feuchthaltemittel kommen z.B. Harnstoff oder eine Mischung von Na-Lactat (vorteilhafterweise in Form einer 50 bis 60%-igen wässrigen Lösung) und Glycerin und/oder Propylenglykol in Mengen von vorzugsweise 0,1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 2 bis 30 Gew.-%, in den erfindungsgemässen Tinten in Betracht.

25 Bevorzugt sind Tinten, welche eine Viskosität von 1 bis 40 mPa·s, insbesondere 1 bis 20 mPa·s und vorzugsweise 1 bis 10 mPa·s aufweisen.

30 Weiterhin können die Tinten noch übliche Zusätze, wie z.B. schaumdämpfende Mittel oder insbesondere Konservierungsmittel, die das Pilz- und/oder Bakterienwachstum hemmen, enthalten. Diese werden üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte, verwendet.

Als Konservierungsmittel kommen formaldehydabgebende Mittel, wie z.B. Paraformaldehyd und Trioxan, vor allem wässrige, etwa 30 bis 40-gewichtsprozentige Formaldehydlösungen, Imidazolverbindungen, wie z.B. 2-(4-Thiazolyl)benzimidazol, Thiazolverbindungen, wie z.B.

1,2-Benzisothiazolin-3-on oder 2-n-Octyl-isothiazolin-3-on, Jodverbindungen, Nitrile, Phenole, Haloalkylthioverbindungen oder Pyridinderivate, insbesondere 1,2-Benzisothiazolin-3-on oder 2-n-Octyl-isothiazolin-3-on, in Betracht. Ein geeignetes Konservierungsmittel ist z.B. eine 20% Gew.-%ige Lösung von 1,2-Benzisothiazolin-3-one in Dipropylenglycol (Proxel® GXL).

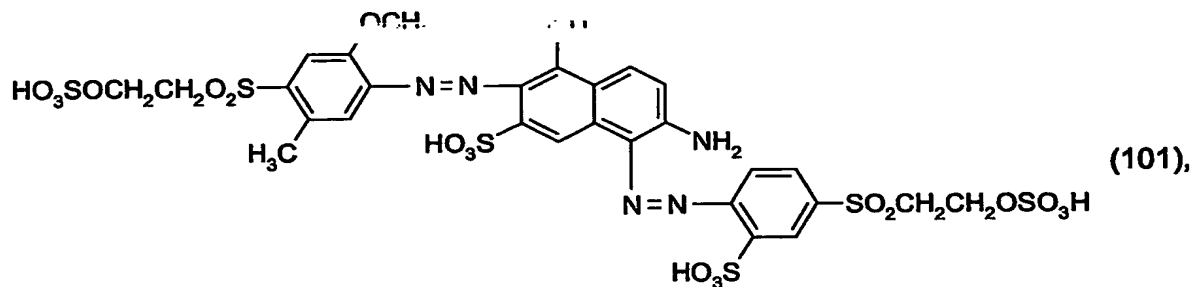
Die Tinten können noch weitere Zusätze, wie fluorierte Polymere oder Telomere; z.B. Polyethoxyperfluoralkohole (Forafac® or Zonyl® Produkte) in einer Menge von z.B. 0,01 to 1% Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte enthalten.

Im Falle des Tintenstrahldruck-Verfahrens werden einzelne Tropfen der Tinte kontrolliert aus einer Düse auf ein Substrat gespritzt. Ueberwiegend werden hierzu die kontinuierliche Ink-Jet-Methode sowie die Drop on demand-Methode verwendet. Im Falle der kontinuierlichen Ink-Jet-Methode werden die Tropfen kontinuierlich erzeugt, wobei nicht für den Druck benötigte Tropfen in einen Auffangbehälter abgeleitet und rezykliert werden. Im Falle der Drop on demand-Methode hingegen werden Tropfen nach Wunsch erzeugt und gedruckt; d.h. es werden nur dann Tropfen erzeugt, wenn dies für den Druck erforderlich ist. Die Erzeugung der Tropfen kann z.B. mittels eines Piezo-Inkjet-Kopfes oder mittels thermischer Energie (Bubble Jet) erfolgen. Bevorzugt ist der Druck mittels eines Piezo-Inkjet-Kopfes und der Druck nach der kontinuierlichen Ink-Jet-Methode.

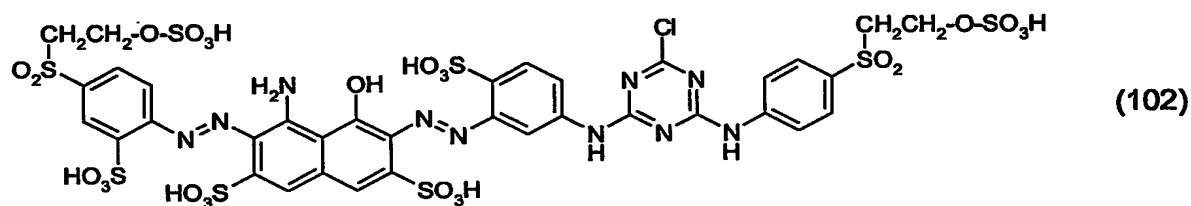
Zum Gegenstand der vorliegenden Erfindung gehören somit auch wässrige Tinten, die die erfindungsgemässen Farbstoffmischungen enthalten sowie die Verwendung dieser Tinten in einem Tintenstrahldruckverfahren zum Bedrucken verschiedener Substrate, vorzugsweise von textilen Fasermaterialien, wobei für die Farbstoffmischungen, die Tinten und die Substrate die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung. Die Temperaturen sind in Celsiusgraden angegeben, Teile sind Gewichtsteile, und Prozentangaben beziehen sich auf Gew.-%, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile stehen zu Volumenteilen im Verhältnis von Kilogramm zu Liter.

Beispiel 1: In ein Färbebad, welches 0,6 Teile des Farbstoffs der Formel



5,4 Teile des Farbstoffs der Formel

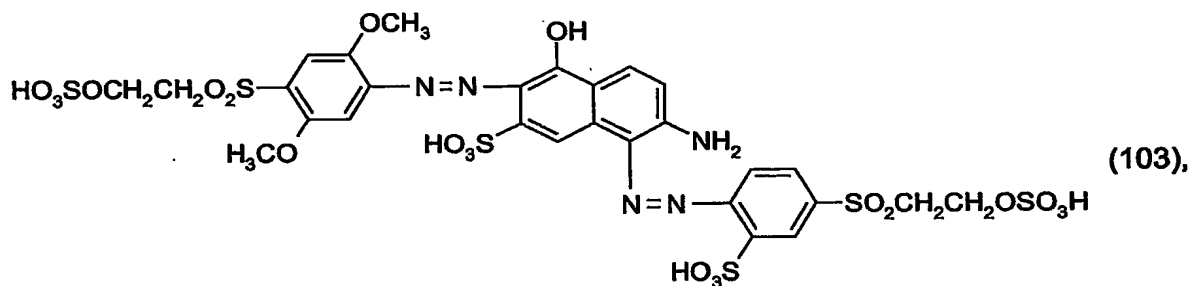


5

und 60 Teile Natriumchlorid in 1000 Teilen Wasser enthält, geht man bei einer Temperatur von 60°C mit 100 Teilen eines Baumwollgewebes ein. Nach 45 Minuten bei 60°C werden 20 Teile kalziniertes Soda zugegeben. Die Temperatur des Färbebades wird weitere 45 Minuten bei 60°C gehalten. Danach wird das gefärbte Gewebe in üblicher Weise gespült und getrocknet. Man erhält eine marineblaue Färbung mit guten Echtheitseigenschaften.

10

Beispiel 2: Verfährt man wie in Beispiel 1 angegeben, verwendet jedoch an Stelle von 0,6 Teilen des Farbstoffs der Formel (101) 0,6 Teile des Farbstoffs der Formel



15

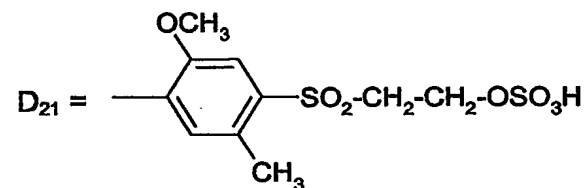
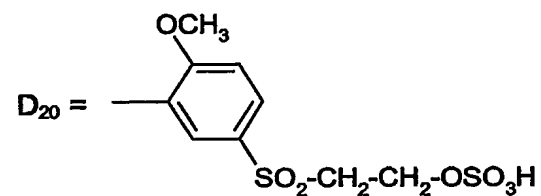
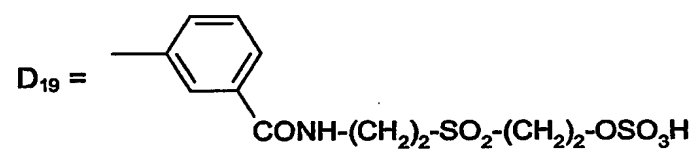
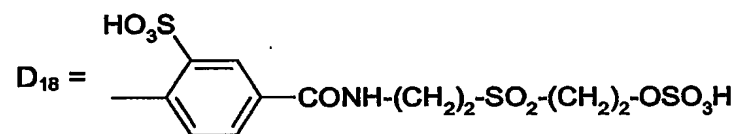
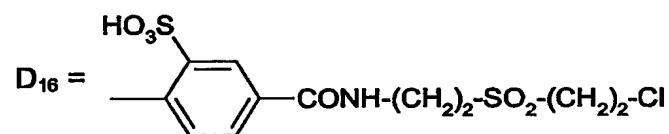
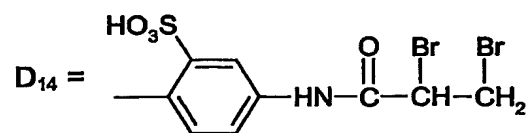
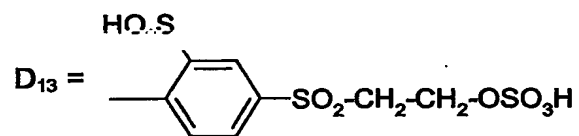
und an Stelle von 5,4 Teilen des Farbstoffs der Formel (102) 5,4 Teile des Farbstoffs der Formel

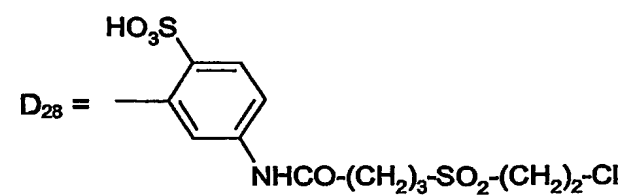
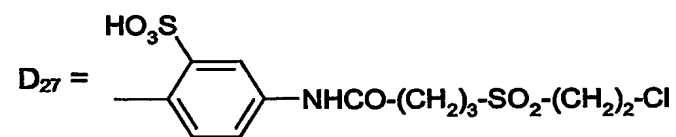
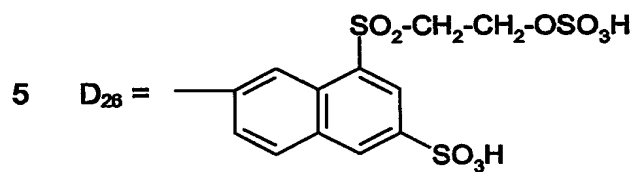
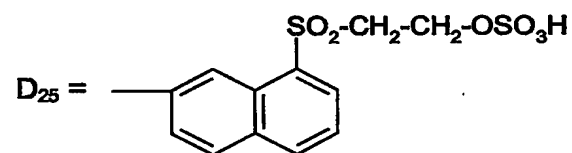
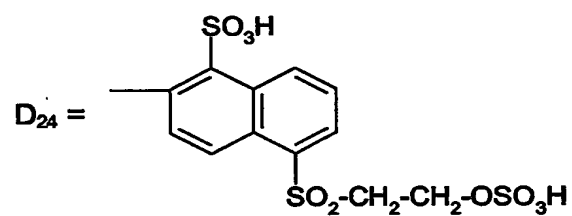
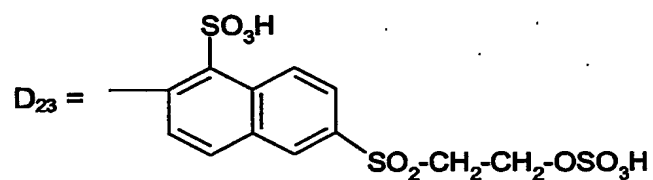
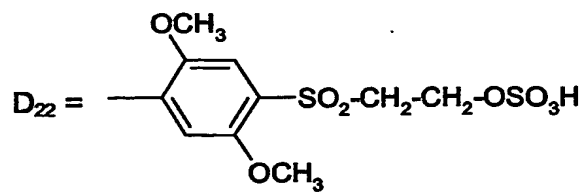
	11	D ₁₉	D ₁₉	marineblau
	12	D ₂₀	D ₂₀	marineblau
	13	D ₂₁	D ₂₁	marineblau
	14	D ₂₂	D ₂₂	marineblau
5	15	D ₂₃	D ₂₃	marineblau
	16	D ₂₄	D ₂₄	marineblau
	17	D ₂₅	D ₂₅	marineblau
	18	D ₂₆	D ₂₆	marineblau
	19	D ₁₀	D ₁₂	marineblau
10	20	D ₁₂	D ₁₀	marineblau
	21	D ₁₀	D ₁₃	marineblau
	22	D ₁₃	D ₁₀	marineblau
	23	D ₁₀	D ₂₀	marineblau
	24	D ₂₁	D ₁₃	marineblau
15	25	D ₁₀	D ₁₄	marineblau
	26	D ₁₀	D ₁₅	marineblau
	27	D ₁₀	D ₁₆	marineblau
	28	D ₁₀	D ₁₇	marineblau
	29	D ₁₀	D ₁₈	marineblau
20	30	D ₁₀	D ₁₉	marineblau
	31	D ₁₀	D ₂₁	marineblau
	32	D ₁₀	D ₂₂	marineblau
	33	D ₁₀	D ₂₃	marineblau
	34	D ₁₀	D ₂₄	marineblau
25	35	D ₁₀	D ₂₅	marineblau
	36	D ₁₀	D ₂₆	marineblau
	37	D ₁₃	D ₂₀	marineblau
	38	D ₁₄	D ₁₁	marineblau
	39	D ₂₉	D ₃₂	marineblau
30	40	D ₂₉	D ₃₀	marineblau
	41	D ₂₉	D ₁₀	marineblau
	42	D ₂₉	D ₃₁	marineblau
	43	D ₃₃	D ₃₃	marineblau
	44	D ₂₈	D ₂₈	marineblau

	45	D ₂₈	D ₂₇	marineblau
	46	D ₁₀	D ₂₉	marineblau
	47	D ₁₀	D ₃₁	marineblau
	48	D ₁₁	D ₃₁	marineblau
5	49	D ₃₁	D ₁₁	marineblau
	50	D ₃₃	D ₁₁	marineblau
	51	D ₃₄	D ₃₄	marineblau
	52	D ₂₁	D ₃₄	marineblau
	53	D ₃₄	D ₂₁	marineblau
10	54	D ₃₄	D ₁₀	marineblau
	55	D ₁₀	D ₃₄	marineblau
	56	D ₃₁	D ₃₁	marineblau
	57	D ₁₀	D ₃₃	marineblau
	58	D ₁₃	D ₃₂	marineblau
15	59	D ₁₉	D ₂₁	marineblau

Tabelle 2:

20	D _{xy}
	$D_{10} = \text{---} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{---SO}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---OSO}_3\text{H}$
	$D_{11} = \text{---} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{---} \begin{array}{c} \text{HO}_3\text{S} \\ \\ \text{HN---C(=O)---CH(Br)---CH}_2\text{---} \end{array}$
	$D_{12} = \text{---} \langle \text{benzene ring} \rangle \text{---SO}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---OSO}_3\text{H}$



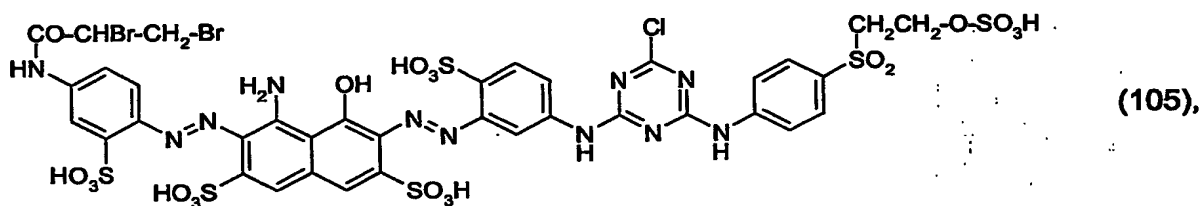




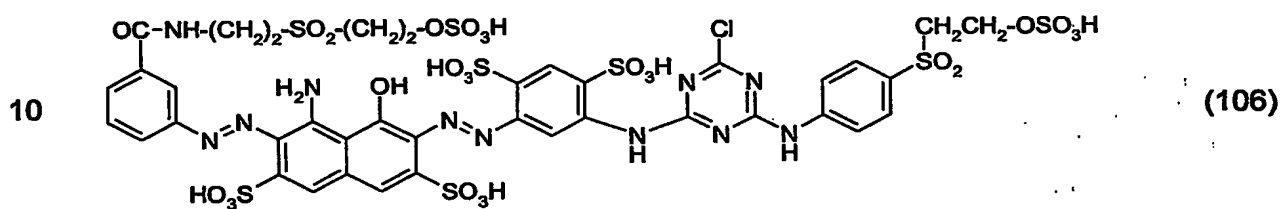
Beispiele 60 bis 62: Verfährt man wie in Beispiel 1 angegeben, verwendet jedoch an Stelle von 5,4 Teilen des Farbstoffs der Formel (102) 5,4 Teile des Farbstoffs der Formel

5

60

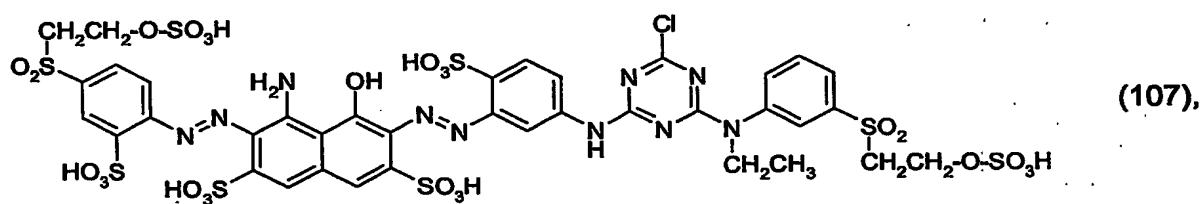


61



oder

62

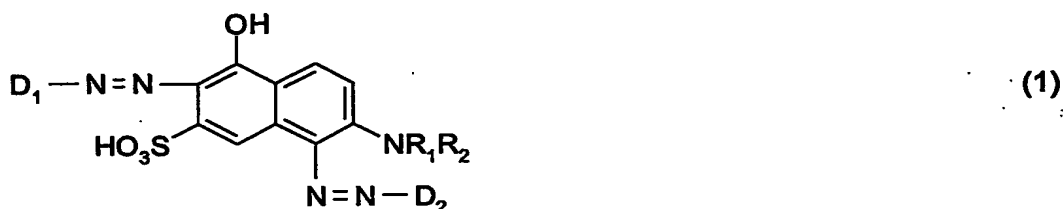


15 so erhält man ebenfalls marineblaue Färbungen mit guten Echtheitseigenschaften.

Patentansprüche

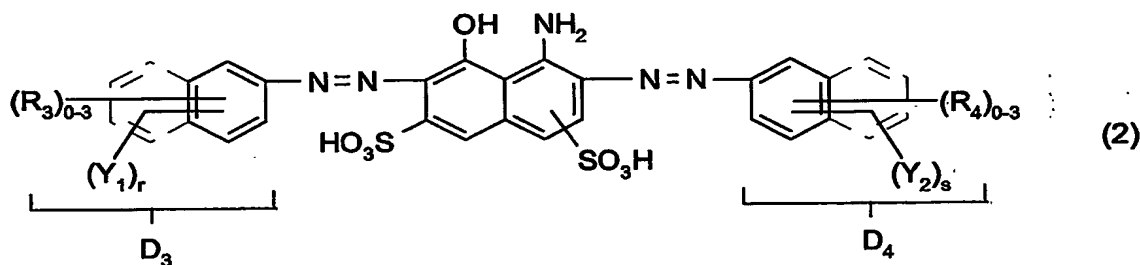
1. Farbstoffmischungen, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens einen Farbstoff der Formel

5



zusammen mit mindestens einem Farbstoff der Formel

10



enthalten, worin

R₁ und R₂ unabhängig voneinander jeweils Wasserstoff oder gegebenenfalls substituiertes C₁-C₈-Alkyl bedeuten,

15 (R₃)₀₋₃ und (R₄)₀₋₃ unabhängig voneinander jeweils für 0 bis 3 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten aus der Gruppe Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Carboxy und Sulfo stehen,

D₁ und D₂ unabhängig voneinander jeweils den Rest einer Diazokomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe bedeuten,

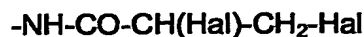
20 r und s unabhängig voneinander jeweils die Zahl 0 oder 1 sind, und die Summe aus r + s die Zahl 1 oder 2 ist,

Y₁ und Y₂ unabhängig voneinander jeweils ein faserreaktiver Rest der Formel

-SO₂-Z (3a),

-NH-CO-(CH₂)_m-SO₂-Z (3b),

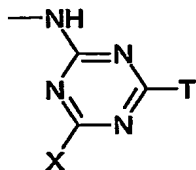
25 -CONH-(CH₂)_n-SO₂-Z (3c),



(3d),



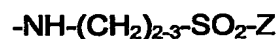
(3e) oder



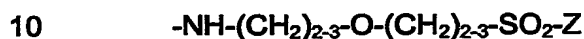
(3f)

sind, worin

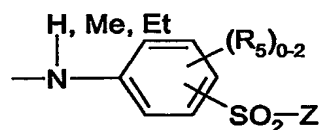
- 5 X Halogen, T unabhängig die Bedeutung von X hat, für einen nicht-faserreaktiven Substituenten oder für einen faserreaktiven Rest der Formel



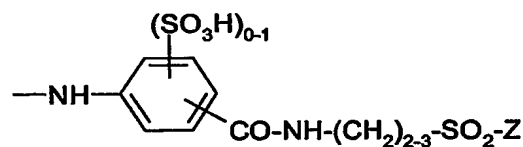
(4a),



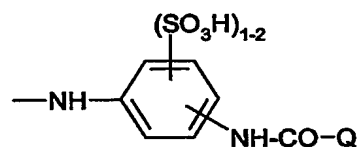
(4b),



(4c),



(4d) oder



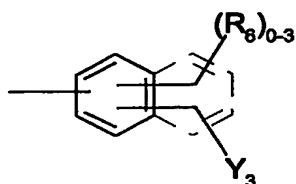
(4e)

steht,

- 15 $(\text{R}_5)_{0-2}$ für 0 bis 2 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten aus der Gruppe Halogen, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$, $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkoxy}$ und Sulfo steht,
Z Vinyl oder einen Rest $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{U}$ bedeutet und U eine alkalisch abspaltbare Gruppe ist,
Q für eine Gruppe $-\text{CH}(\text{Hal})-\text{CH}_2-\text{Hal}$ oder $-\text{C}(\text{Hal})=\text{CH}_2$ steht,
m und n unabhängig voneinander die Zahl 2, 3 oder 4 sind, und
20 Hal Halogen ist, wobei
mindestens einer der Reste Y_1 und Y_2 einen Rest der Formel (3f) bedeutet.

2. Farbstoffmischungen gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R_1 und R_2 Wasserstoff bedeuten.

3. Farbstoffmischungen gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass D_1 und D_2 unabhängig voneinander jeweils einen Rest der Formel

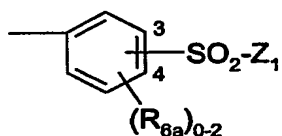


(5)

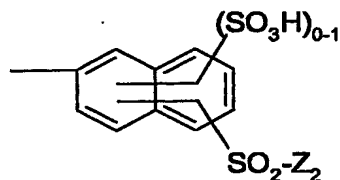
bedeuten, worin

10 $(R_6)_{0-3}$ für 0 bis 3 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten aus der Gruppe Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Carboxy, Nitro und Sulfo steht, und Y_3 für einen Rest der Formel (3a), (3b), (3c), (3d), (3e) oder (3f) gemäss Anspruch 1 steht.

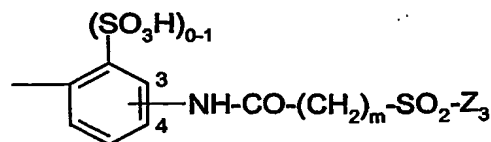
4. Farbstoffmischungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass D_1 und D_2 unabhängig voneinander jeweils einen Rest der Formel



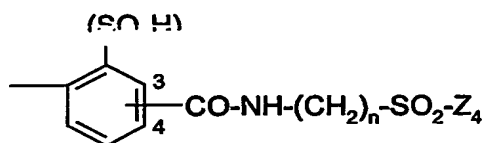
(5a),



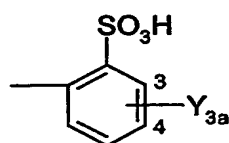
(5b),



(5c),



(5d) oder

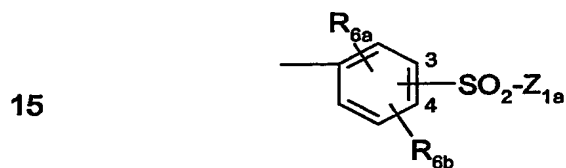


(5e)

bedeuten, worin

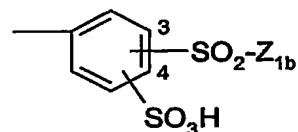
- 5 $(R_{6a})_{0-2}$ für 0 bis 2 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten aus der Gruppe Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy und Sulfo steht,
 Y_{3a} für α,β -Dibrompropionylamino oder α -Bromacryloylamino,
 m die Zahl 2 oder 3,
 n die Zahl 2 oder 3, und
- 10 Z_1 , Z_2 , Z_3 und Z_4 unabhängig voneinander Vinyl, β -Chlorethyl oder β -Sulfatoethyl bedeuten.

5. Farbstoffmischungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass R_1 und R_2 Wasserstoff sind,
 D_1 ein Rest der Formel



(5aa) und

D_2 ein Rest der Formel

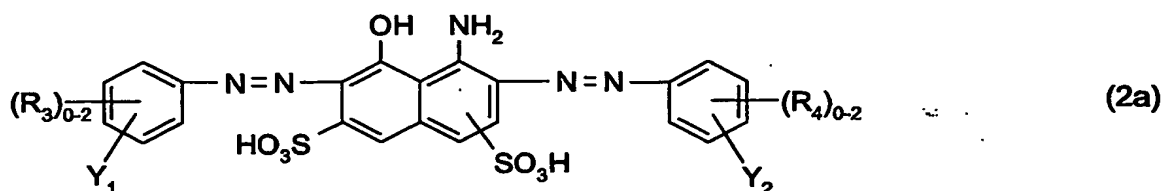


(5ab)

bedeuten, worin

- R_{6a} und R_{6b} unabhängig voneinander jeweils Methyl oder Methoxy bedeuten, und
- 20 Z_{1a} und Z_{1b} unabhängig voneinander jeweils Vinyl, β -Chlorethyl oder β -Sulfatoethyl sind.

6. Farbstoffmischungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Farbstoff der Formel (2) ein Farbstoff der Formel



5 ist, worin

$(R_3)_{0-2}$ und $(R_4)_{0-2}$ unabhängig voneinander für 0 bis 2 gleiche oder voneinander verschiedene Substituenten ausgewählt aus der Gruppe C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy und Sulfo stehen, und

einer der faserreaktiven Reste Y₁ und Y₂ ein Rest der Formel (3a), (3b), (3c), (3d) oder (3e)

10 ist, und der andere der faserreaktiven Reste Y₁ und Y₂ einen Rest der Formel (3f) bedeutet, wobei für die faserreaktiven Reste der Formeln (3a), (3b), (3c), (3d), (3e) und (3f) die Bedeutungen gemäss Anspruch 1 gelten.

7. Verwendung der Farbstoffmischungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6 zum Färben
15 oder Bedrucken von hydroxylgruppenhaltigen oder stickstoffhaltigen Fasermaterialien.

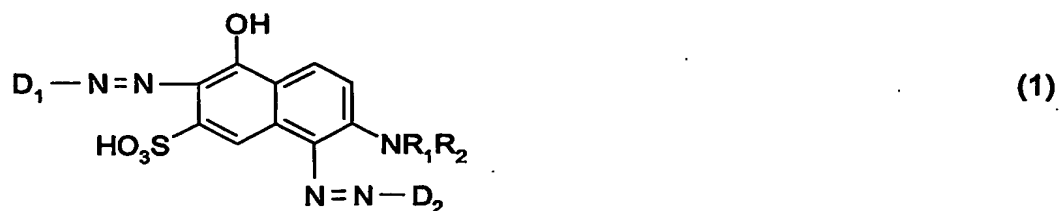
8. Verwendung gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man cellulosehaltige Fasermaterialien, insbesondere baumwollhaltige Fasermaterialien, färbt oder bedruckt.

20 9. Wässrige Tinten, dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Farbstoffmischung gemäss Anspruch 1 enthalten.

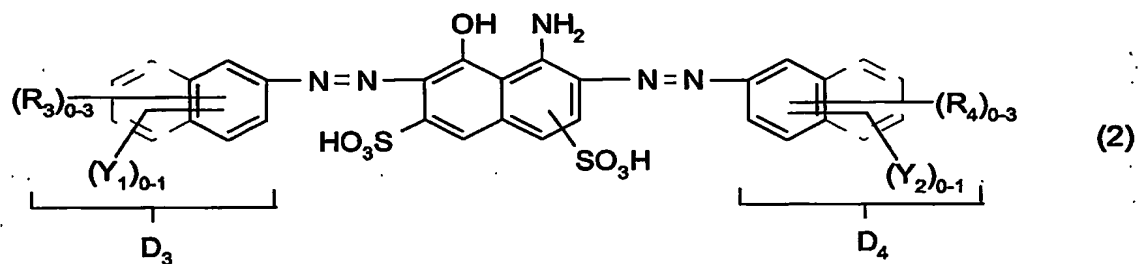
10. Verwendung der wässrigen Tinten gemäss Anspruch 9 in einem Tintenstrahldruck-
Verfahren zum Bedrucken von hydroxylgruppenhaltigen oder stickstoffhaltigen
25 Fasermaterialien.

Zusammenfassung

Farbstoffmischungen, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens einen Farbstoff der Formel



zusammen mit mindestens einem Farbstoff der Formel



enthalten, worin

die Reste die im Anspruch angegebenen Bedeutungen haben, eignen sich bei gutem Aufbauverhalten zum Färben oder Bedrucken von cellulosehaltigen Fasermaterialien und ergeben Färbungen von tiefer Nuance mit guten Echtheiten.

PCT/EP2004/050353



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**